

Paris
1950

A Naderi

UNIVERSITE DE PARIS - FACULTE DE PHARMACIE

CONTRIBUTION à l'ETUDE
de l'OXYTELLURURE et du TELLURURE
de CERIUM

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de PARIS
(PHARMACIE)

présentée par

Abbas NADERI - CHIRAZI

Pharmacien ~~de~~ la Faculté de Paris

MEMBRES du JURY

MM. L. DOMANGE, Président
A. MORETTE, Professeur
J. FLAHAUT, Professeur

PARIS 1958

D O C T E U R D E L' U N I V E R S I T E D E P A R I S
(Pharmacie)
par

CONTRIBUTION A
L'ETUDE DE L'OXYTELLURE ET DU TELLURE
DE CERIU

MEMBRES DU JURY



- PERSONNEL DE LA FACULTE DE PHARMACIE DE PARIS -

ADMINISTRATION

MM. René FABRE, Doyen, Membre de l'Institut.

M.M. JANOT, Assesseur.

G. CUVIER , Secrétaire Général.

MM. JEANDEL, Secrétaire. QUILLIOT, Rédacteur.

Mme ESPINASSE, Rédactrice. Melle DENNY, Rédactrice.

Melle BERIL, Rédactrice.

Mme CELLIER, Commis. Melle MORIN, Commis.

Mme CARON, Commis. Melle BIDEAU, Commis.

PROFESSEURS

MM. FABRE, Membre de l'Institut ..Toxicologie.

JANOT, Pharmacie Galénique.

VALETTE, Pharmacodynamie.

BEDEL Législation, Déontologie et
Histoire de la Pharmacie.

PARIS Histoire naturelle des médica-
ments simples d'origine végétale

GUILLOT Physique.

GAUTIER Chimie Organique.

Mlle LAMBIN Microbiologie.

MM. RAOUL Zoologie Appliquée.

COURTOIS Chimie Biologique.

DOMANGE Chimie Minérale.

CRETE Botanique.

QUEVAUVILLER Hygiène.

MORETTE Hydrologie.

MOREAU Chimie Analytique.

TRUHAUT Professeur à titre personnel.

CAVIER Professeur à titre personnel.

GUY Professeur à titre personnel.

GERMAN Professeur sans chaire.

PIETTE Professeur sans chaire.

N. Pharmacie Chimique.

Doyen Honoraire : M. RADAIS

Professeurs honoraires :

MM. DELEPINE et LEBEAU, Membres de l'Institut.
HERISSEY, LAUNOY, FLEURY, MASCRE, PICON.

MAITRES DE CONFERENCES

MM. DAMIENS Sciences Physiques et Chimiques.
DEYSSON Sciences Naturelles.
MALANGEAU Sciences Appliquées.
FLAHAUT Sciences physiques et Chimiques.
RENAULT Sciences Physiques et Chimiques.
N Sciences Naturelles.
N Sciences Naturelles.
N. Sciences Physiques et Chimiques.
N Sciences Physiques et Chimiques.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. BORY Sérologie.
BOURDON Chimie Analytique (1ère Année)
CORRIEZ Physique.
DESVIGNES Microbiologie.
HARISPE Chimie Générale et Pharmaceutique.
LECLERC Chimie Biologique.
Mlle LONGUEVALLE Service des Examens de Chimie.
MM. MANGEOT Chimie (4ème Année).
PELLERIN Chimie Analytique (2 & 3ème Années).
RENAULT H. Chimie Analytique (2 & 3ème Années).
SAVEL Parasitologie.
Mlle ROLLEN Biologie Végétale.

INSTITUT DE PHARMACOTECHNIE ET DE PHARMACODYNAMIE

MM. GOUTAREL Chef de Travaux de Pharmacotechnie Galénique.
Mlle MORIN Chef de Travaux de Pharmacodynamie.
M. LUSINCHI Chef de Travaux de Pharmacotechnie Chimique.

BIBLIOTHEQUE

Conservateur : M. GARNIER.

Bibliothécaires : Mlle LAVAUD, Mmes DESGRIPPES, KREHMER.

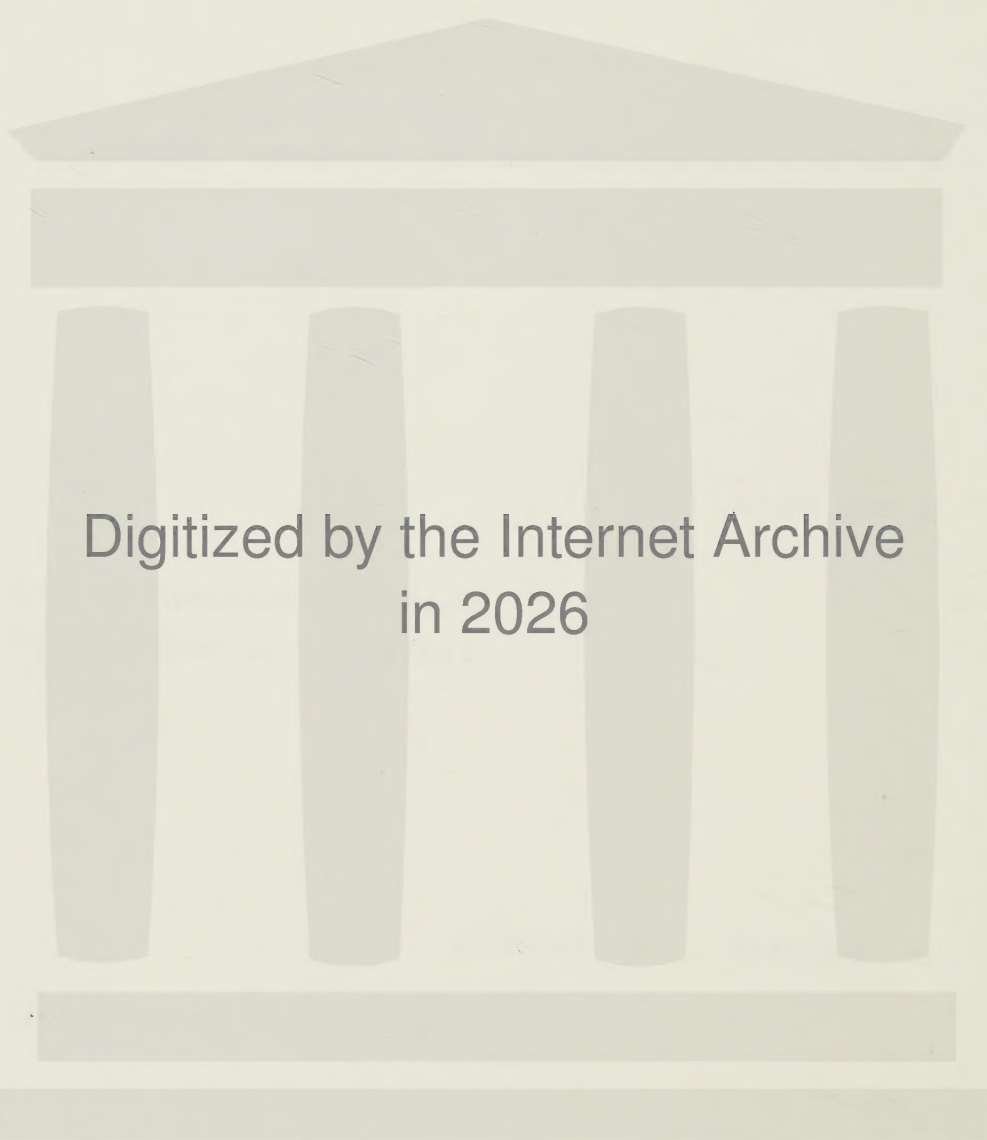
A la mémoire de mon ami de jeunesse PARVIZ.

A mon Père,

Humble témoignage de mon amour
filial et de mon admiration.

A HOSSEIN , à KHOSROV

qui me sont très chers.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556007_0040

A Monsieur Maurice-Marie JANOT
Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris
Membre de l'Académie de Médecine.

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueux dévouement.

AVANT - PROPOS

:--:--:--:--:--

Lorsqu'à la fin de nos études de Pharmacie, nous nous sommes présenté à Monsieur le Professeur DOMANGE, dans le but d'entreprendre des recherches personnelles sous sa haute direction, quel ne fut notre plaisir d'obtenir son agrément.

Dès le premier jour, nous nous sommes senti entouré d'une très grande compréhension et d'une sollicitude sans réserve. Nous retrouvions la même ambiance généreuse qui nous avait accueilli à notre arrivée en France. Il nous a été possible d'apprécier ainsi, au plus haut degré, les qualités, universellement reconnues, de l'esprit et de la culture français.

Monsieur le Professeur DOMANGE nous a prodigué ses précieux conseils et encouragements, et nous a permis d'éviter ou de vaincre de nombreuses difficultés dans nos recherches. Qu'il daigne agréer l'assurance de notre reconnaissance respectueuse.

Nous sommes heureux d'adresser nos profonds remerciements à Monsieur le Professeur MORETTE qui a bien voulu accepter d'examiner le présent travail.

Monsieur le Professeur FLAHAUT nous a suivi sans relâche et de très près, au cours de toutes nos expériences. Il nous a initié à la Chimie des Hautes Températures. Nous lui adressons l'hommage de notre sincère gratitude.

INTRODUCTION

Depuis quelques années, les combinaisons sulfurées formées par les éléments des terres rares ont fait l'objet d'études approfondies. Devant l'ampleur des résultats obtenus dans cette voie au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie, Monsieur le Professeur DOMANGE a décidé d'entreprendre des recherches parallèles sur les sélénures et les tellures de ces éléments.

De façon générale, lorsque l'on compare les combinaisons d'un métal avec les différents métalloïdes du groupe VI B de la classification périodique : l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure, on observe que les oxydes sont nettement à part, aussi bien dans leurs compositions que dans leurs structures cristallines. Au contraire, les sulfures et les sélénures sont tout-à-fait comparables, en particulier au point de vue cristallographique. Enfin, les tellures quoiqu'ayant assez souvent de nombreuses analogies avec les précédentes, forment généralement des composés assez distincts.

Cette division peut s'expliquer de plusieurs façons :

1° à partir des rayons ioniques - Les métalloïdes considérés ont pour rayons ioniques, en angströms :

O ²⁻	1,40	S ²⁻	1,84	Se ²⁻	1,98	Te ²⁻	2,21
-----------------	------	-----------------	------	------------------	------	------------------	------

L'ion S²⁻ et l'ion Se²⁻ ont des dimensions voisines et peuvent donc former des combinaisons du même type. Au contraire l'oxygène d'une part, et le tellure d'autre part, ont des rayons plus

différents des précédents, et les structures de leurs combinaisons sont d'un autre type.

2° à partir des électronégativités - Les électronégativités des quatre métalloïdes sont, dans l'échelle de Pauling :

O : 3,5 S : 2,6 Se : 2,4 Te : 2,1

D'autre part les éléments des terres rares ont des électronégativités voisines de 1,3. L'oxygène, fortement électronégatif, présente donc une forte différence d'électronégativité avec les métaux des terres rares, et forme avec ceux-ci des combinaisons ioniques, où la liaison est relativement pure. Avec le soufre et le sélénium, la différence des électronégativités avec les éléments des terres rares est plus faible. La liaison ne sera plus purement ionique. Dans de nombreux cas on observe l'apparition de caractères métalliques, manifestés par exemple par l'éclat métallique et la conductibilité électrique, faible (semi-conducteur type galène PbS) ou forte (conducteur type CeS).

Enfin avec le tellure, faiblement électronégatif la formation de liaison ionique n'est généralement plus possible. On a dans la plupart des cas des composés de caractères métalliques, de propriétés très voisines de celles des alliages.

Ceci nous amène à dire quelques mots sur les caractères généraux des alliages.

Par définition, les alliages sont formés par la combinaison de deux ou plusieurs métaux. Nous étudierons d'abord les propriétés des alliages formés par les métaux vrais (qui appartiennent aux sous-groupes A de la classification périodique). Puis nous envisagerons l'extension aux tellurures.

Propriétés générales des alliages

Ces composés se distinguent des combinaisons usuelles à liaisons ioniques ou covalentes par les caractères suivants :

1° faibles chaleurs de formation, qui ne peuvent être décelées que par des méthodes spécialement sensibles.

2° propriétés chimiques et physiques assez voisines de celles des éléments constitutants. On sait, qu'au contraire, les propriétés des combinaisons ioniques ou covalentes sont très différentes de celles des éléments constitutants. Il s'ensuit pour les alliages une évolution très lente et pratiquement continue des propriétés lorsque l'on part d'un élément pur, et que l'on considère des produits de plus en plus riches en l'autre élément. C'est le cas par exemple, des laitons, alliages de cuivre et de zinc, où les propriétés paraissent évoluer de façon continue, entre 55 % et 70 %, bien qu'il y ait entre ces deux points un composé défini. Ceci a conduit certains chimistes à regarder les alliages comme de véritables solutions ; et Berthollet les a cités à l'appui de ses arguments contre la loi des proportions définies.

3° Deux métaux forment souvent entre eux plusieurs combinaisons distinctes, de propriétés très voisines d'après ce qui précède. Par exemple, dans les alliages de Cuivre et de Zinc, on a les combinaisons :

% en Zn	50	61,6	78
formule	CuZn	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
chaleur de formation Kcal/atome-gramme	2,57	2,83	2,00

Les formules des combinaisons ne présentent pas toujours les rapports simples observés dans les combinaisons ioniques ou covalentes. En particulier, il est impossible de les déduire des considérations sur les valences des éléments constitutifs.

4° De nombreux alliages possèdent la même structure cristalline, bien qu'ils ne présentent pas toujours la même formule brute. C'est ainsi que Cu₅Zn₈ , Mn₅Zn₂₁ , Cu₉Al₄ , Cu₃Si₈ sont tous cubiques, d'un type cristallographique désigné par γ .

Ainsi qu'il l'a été rappelé (9) Hume Rothery a montré que le rapport

$$R = \frac{\text{nombre total d'électrons de valence}}{\text{nombre total d'électrons}}$$

détermine le type structural de l'alliage :

$$R = \frac{3}{2} \quad : \quad \text{phase } \beta \quad \text{cubique centrée}$$

$$R = \frac{21}{13} \quad : \quad \text{phase } \gamma \quad \text{cubique simple}$$

$$R = \frac{7}{4} \quad : \quad \text{phase } \epsilon \quad \text{hexagonale compacte}$$

Cette loi met l'accent sur le caractère électronique des

liaisons dans les alliages.

5° Les cristaux séparés dans les alliages présentent souvent le même aspect, tandis que leur composition peut varier dans de larges limites. On dit que les phases cristallines présentent de grands domaines d'homogénéité lorsque la composition varie. Il est évidemment difficile de parler ici de composés définis, puisque, pour celui-ci, le réseau cristallin n'existe par définition que pour la composition correspondante : de part et d'autre de cette composition on a des mélanges. Ici la phase cristalline reste unique quand la composition varie, et il se forme ce que l'on appelle des cristaux mixtes, ou, encore des solutions solides. Le mot " solution " s'explique par le fait que les propriétés thermodynamiques de ces corps peuvent s'interpréter comme celles des solutions habituelles, mais elles en sont par ailleurs très différentes.

C'est, entre autre, le cas de la phase désignée par α dans les alliages Cu-Zn. Cette phase solide possède la structure cubique du cuivre jusqu'à une teneur de 32 % en poids de Zn.

Interprétation structurale des alliages

Toutes les propriétés précédentes peuvent s'interpréter facilement en s'appuyant uniquement sur les structures cristallines des alliages.

Dans le cas de la phase α de l'alliage Cu-Zn précédemment cité, on observe que les spectres de rayons X sont les mêmes pour toutes les compositions comprises entre 0 et 32 % de Zn : la

phase cristalline est unique. On observe seulement un léger déplacement des raies du spectre, traduisant une dilatation progressive des arêtes du cube , quand la teneur en Zn augmente. Cette variation du paramètre est proportionnelle à la teneur en Zn : c'est la loi de Vegard . On interprète ceci en admettant que dans le réseau cubique à faces centrées du Cu , certains atomes de Cu sont remplacés au hasard (on dit de préférence statistiquement) par des atomes de Zn, qui respectent exactement la disposition primitive. Tous les atomes occupent toujours les mêmes positions dans l'espace, seule la nature de l'atome change. Cependant l'introduction d'atomes de taille et de charge différentes entraîne évidemment un certain déséquilibre dans les forces réticulaires qui assurent la stabilité de l'édifice cristallin, et il arrive une concentration où cet édifice ne peut plus exister : c'est ici 32 % en poids, soit 35,4 atomes de Zn pour cent atomes au total.

Il est souvent possible de faire apparaître un ordre (ou périodicité) dans la structure précédente. Prenons le cas des alliages Cu-Au . Lorsqu'on refroidit brusquement un mélange fondu des deux métaux, on observe, comme précédemment, une solution solide, cubique à faces centrées. Cette solution solide existe de façon continue depuis le Cuivre pur jusqu'à l'or pur , car ces deux métaux possèdent d'étroites parentés physiques et chimiques et cristallisent en particulier dans le même système cubique à faces centrées. Les spectres de rayons X pour tous les mélanges sont identiques, et se distinguent seulement par un écartement

progressif des raies, le paramètre a du cube variant de façon continue depuis celui de l'or jusqu'à celui du cuivre.

Si maintenant le mélange fondu des deux métaux est refroidi très lentement, ou si l'on recuit les précédents suffisamment longtemps, les résultats sont différents. Pour de faibles teneurs en cuivre on assiste encore à une substitution désordonnée des atomes d'or par des atomes de cuivre, sans que le réseau primitif soit modifié. Mais dès que la teneur en cuivre devient assez importante la répartition cesse d'être désordonnée, les deux sortes d'atomes occupent des positions géométriques bien définies les unes par rapport aux autres. Lorsqu'il y a autant d'atomes de chaque sorte les plans perpendiculaires à l'un des axes principaux sont alternativement occupés par des atomes d'une seule espèce. Simultanément l'axe se contracte légèrement, et la maille devient quadratique, avec un rapport $\frac{c}{a}$ voisin de l'unité (= 0,932). Cristallographiquement, le composé AuCu existe donc. Cependant, de part et d'autre de cette composition, se présente un large domaine d'homogénéité, et si l'on s'en tient au seul point de vue chimique on ne peut attribuer de formule.

Pour des teneurs encore plus élevées en Cu, le réseau est à nouveau parfaitement cubique. On observe une nouvelle distribution périodique : les sommets du cube sont occupés par des atomes d'or, les centres des faces par des atomes de cuivre. La formule déduite de cette distribution cristallographique est Cu_3Au . De part et d'autre de cette composition s'étendent de larges domaines d'homogénéité, où les atomes de cuivre et d'or se substi-

tuent progressivement et au hasard sur les divers sites cristallographiques possibles.

En conclusion, certains traitements thermiques font apparaître dans une phase typiquement homogène des répartitions ordonnées. Lorsque celles-ci sont intégralement réalisées dans toute l'étendue du réseau, on a une composition définie cristallographiquement. Cette composition ne peut être établie chimiquement puisqu'il ne se présente aucune discontinuité dans les propriétés chimiques ou physiques dans son voisinage immédiat.

EXTENSION AUX TELLURURES

Voyons maintenant le cas des tellurures, et de façon générale, des systèmes provenant de la combinaison des métaux vrais avec les éléments inférieurs des sous-groupes B des groupes V et VI de la classification périodique : As, Sb, Bi, S, Se, et Te.

Ces différents systèmes présentent tous un caractère hétéropolaire (ionique) assez marqué et ont tendance à donner des composés chimiques définis. Simultanément le domaine des solutions solides est de plus en plus limité, et on observe la formation de structures cristallines définies, plus ou moins complexes, et tout à-fait différentes de celles des éléments constituants.

Ces composés possèdent souvent l'éclat métallique et une certaine conductibilité électrique. Mais cette conductibilité diminue nettement à la composition stoechiométrique, ce qui in-

dique que la liaison est ici de nature chimique.

Le tellure figure parmi les moins électronégatifs : les tellurures se rapprocheront donc particulièrement des alliages. Nous allons illustrer ceci en comparant les oxydes, les sulfures, sélénieux et tellurures (chalcogénures) de différents éléments de transition voisins des lanthanides.

a) Dérivés du cérium

<u>Oxydes</u>	:	<u>Sulfures</u>	:	<u>Sélénieux</u>	:	<u>Tellurures</u>
CeO_2 cubique type CaF_2		CeS_2 cubique type CeS_2		$CeSe_2$ quadratique pseudocubique		?
				$CeSe_{1,7}$		
Ce_2O_3 hexagonal type La_2O_3		Ce_2S_3 cubique type Th_3P_4		Ce_2Se_3 cubique type Th_3P_4		?
		Ce_3S_4 (ou $CeS_{1,33}$)		Ce_3Se_4		
		CeS cubique type $NaCl$		$CeSe$ cubique type $NaCl$		$CeTe$ cubique type $NaCl$

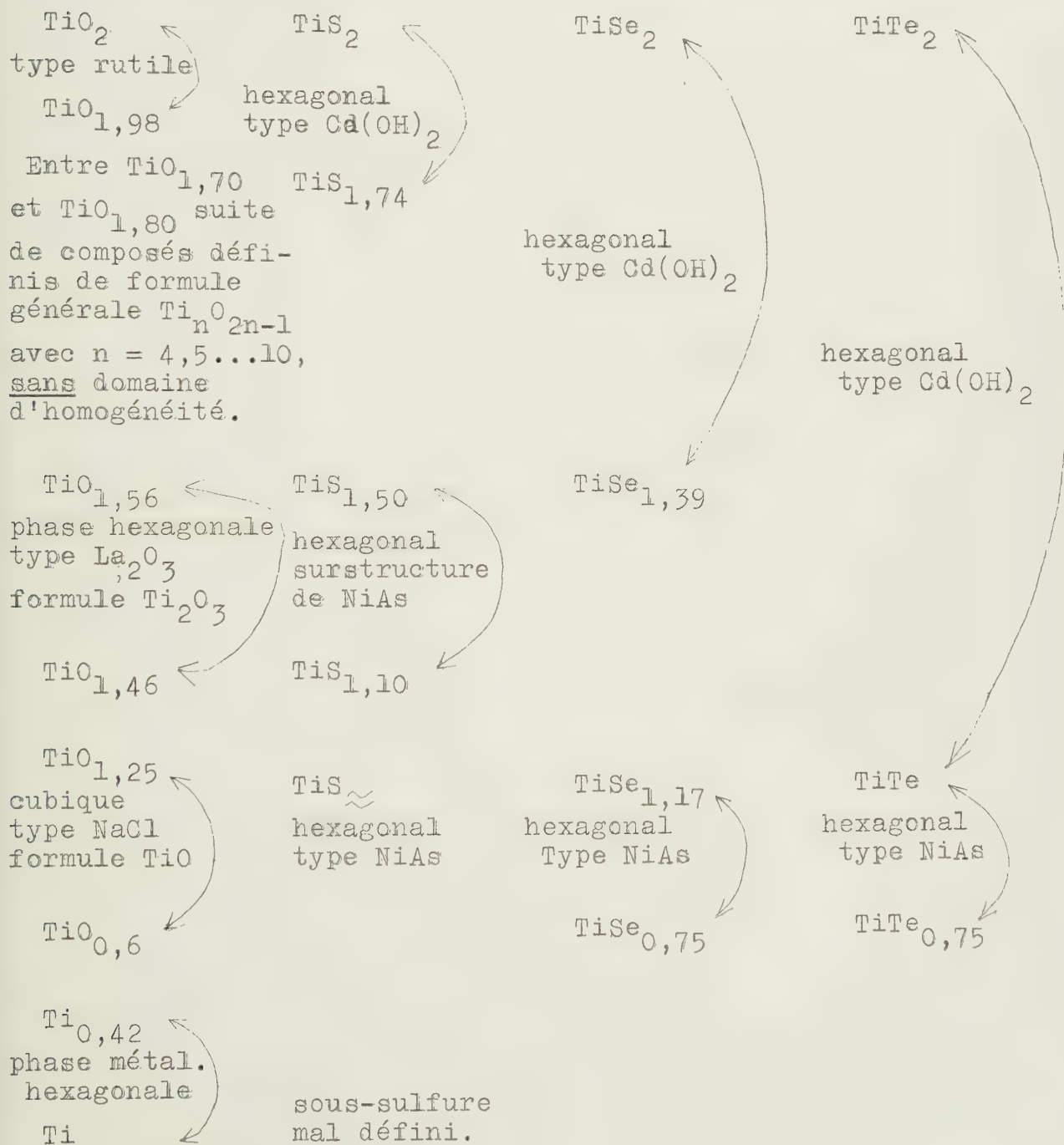
Les données relatives aux oxydes proviennent de la littérature. Celles relatives aux sulfures sont extraites de la thèse de M^{elle} Guittard (1) ; en ce qui concerne les sélénieux nous utilisons les résultats non encore publiés obtenus par Benaceraff, au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie.

Les flèches indiquent des domaines d'homogénéité s'étendant entre les deux compositions indiquées.

On remarque l'identité presque complète existant entre les sélénures et les sulfures. Aucune indication précise n'existe pour les tellures, en dehors de CeTe.

b) Dérivés du titane (groupe IV A)

Oxydes (2) : Sulfures (3) : Sélénures(3) : Tellures (3)



L'étude des dérivés du titane illustre nettement l'évolution signalée précédemment. Avec les oxydes, on observe de nombreux composés définis, présentant le plus souvent des domaines d'homogénéité très étroits. Signalons même que c'est pour ceux-ci que l'on a la première fois signalé l'existence d'oxydes distincts de compositions très voisines : Ti_nO_{2n-1} (Magneli 2). Les sulfures, sélénures et tellures possèdent des phases analogues mais les domaines d'homogénéité sont d'autant plus étendus que l'on va des premiers aux derniers : ceci est particulièrement net pour la phase type $Cd(OH)_2$. Dans de nombreux autres cas, les observations sont parallèles. On pourra à ce sujet se reporter au travail de Mr. MORETTE sur les tellures de molybdène et de tungstène. (10).

APPLICATION AUX TELLURURES

DE CERIUM

+++++

Il ressort de ces considérations que l'on peut s'attendre à ce que les tellurures des lanthanides soient assez différents des sulfures et des sélénures, bien connus maintenant.

Leur étude n'est donc pas facilitée, comme celle des sélénures par exemple, par ce que l'on sait des sulfures, et présente de nombreuses inconnues. C'est la raison pour laquelle nos recherches ont été limitées aux dérivés du cérium.

On ne rencontre dans la littérature que deux publications consacrées aux combinaisons du tellure et du cérium. Celles-ci, dûes à Montignie (4) et à Jandelli (5), seront étudiées en détail plus loin ; elles contiennent toutes deux, la description d'un composé de formule $CeTe$, que notre méthode de préparation ne nous a d'ailleurs pas permis d'obtenir.

Dans ce travail, nous avons découvert et caractérisé :

- un oxytellurure Ce_2O_2Te
- un tellurure $CeTe_2$ noir violacé

Nous avons observé plusieurs autres tellurures, sans pouvoir les identifier de façon certaine.

La caractérisation de ces composés, et particulièrement des tellurures, a été effectuée principalement par spectrographie de rayons X. Il nous a été en effet difficile d'obtenir chacune

des phases observées sous une forme pure, et en quantité suffisante pour une étude chimique complète.

D'autre part, nous ne prétendons pas avoir effectué un inventaire complet des combinaisons formées par le tellure et le cérium. Il est probable que des tellurures inférieurs existent, et en particulier CeTe .

De plus, nous n'avons pu envisager la détermination des domaines d'homogénéité des phases isolées, car nos préparations n'ont donné en général que des mélanges compliqués.

Dans cet exposé, le plan suivi sera le suivant :

- Matières premières
- Techniques de préparation et d'identification
- Oxytellurure de cérium
- Tellurures de cérium
- Conclusions.

Nous ferons remarquer dès maintenant que les composés présentés dans ce travail sont préparés et décrits pour la première fois.

MATIERES PREMIERES ET MATERIEL - TECHNIQUES

DE PREPARATION ET D'IDENTIFICATION

+ + + + +

MATIERES PREMIERES

Les matières premières que nous avons utilisées sont les suivantes :

- oxyde de cérium CeO_2
- chlorure de cérium anhydre CeCl_3
- tellure
- hydrogène.

L'oxyde de cérium est fourni par l'industrie dans un état de pureté satisfaisante : nous l'avons employé directement.

Le chlorure de cérium est un corps fortement hygroscopique, délivré dans le commerce sous forme hydratée à 15 H_2O par molécule. Cet hydrate sous l'action de la chaleur, se décompose en eau, acide chlorhydrique et oxychlorure de cérium CeOCl . Pour obtenir un produit anhydre exempt d'oxychlorure, nous chauffons doucement le chlorure hydraté dans un courant d'acide chlorhydrique pur, gazeux.

Cette manipulation est conduite de la façon suivante. Le principe de la préparation de l'acide chlorhydrique gazeux consiste à le déplacer de sa solution commerciale par l'addition progressive d'acide sulfurique concentré. L'appareil comprend un

ballon de 750 ml surmonté d'une ampoule à brome, d'une lyre et d'un tube de dégagement. La lyre contient un index de mercure et sert de soupape de sûreté. On introduit 250 ml d'acide chlorhydrique du commerce dans le ballon, et l'on remplit l'ampoule d'acide sulfurique. On ouvre très légèrement le robinet de l'ampoule pour que l'acide sulfurique arrive progressivement et qu'il se dégage un lent courant d'acide chlorhydrique gazeux.

Le tube de dégagement conduit d'abord à un compte-bulles à acide sulfurique, à une colonne de chlorure de calcium anhydre puis à une deuxième colonne contenant de la pierre ponce imprégnée d'anhydride phosphorique. Ainsi séché, le gaz arrive dans un tube de pyrex contenant le chlorure de cérium hydraté, placé dans une nacelle de porcelaine. Ce tube peut être chauffé à l'aide d'un petit four électrique. A quelques centimètres de la nacelle de chlorure de cérium il y a une nacelle contenant du chlorure de calcium sec, qui a pour rôle de fixer l'eau dégagée, et de faciliter ainsi la déshydratation. Enfin un absorbeur à soude diluée retient l'acide chlorhydrique gazeux à la sortie de l'appareil.

Après une purge d'environ une heure par le courant d'acide chlorhydrique gazeux on chauffe progressivement le chlorure de cérium jusqu'à 60° . Cette température est maintenue 30 minutes environ, puis on la fait monter lentement jusqu'à 300° où l'on reste 30 minutes. On laisse refroidir dans le courant de gaz chlorhydrique. Le chlorure de cérium anhydre ainsi obtenu est d'un blanc de neige. La présence d'oxychlorure même en petite quantité lui donne une légère coloration jaune violacé.

Il fixe assez lentement l'humidité atmosphérique, et ceci permet de le manipuler au contact de l'air à condition d'opérer très rapidement. Nous le conservons dans le vide sur anhydride phosphorique.

Le tellure que nous avons au laboratoire, avec la mention " tellure américain ", comporte comme principale impureté du sélénium. Il doit être purifié par une méthode physico-chimique :

Par chauffage à 400 - 450° en présence d'un courant d'hydrogène le sélénium conduit à l'hydrogène sélénié qui est fixé par passage dans un barboteur à potasse, tandis que le tellure ne donne pas d'hydrogène telluré à cette température. En chauffant le temps nécessaire pour éliminer le sélénium nous avons obtenu du tellure que nous distillons ensuite dans le vide à 500°. Sur le tellure ainsi recueilli la recherche du sélénium a été négative. En effet, le chlorhydrate de diaminobenzidine, qui en présence des ions sélénieux donnerait une coloration allant du jaune au rouge, a abouti à un résultat négatif. Cette réaction colorée spécifique et très sensible s'effectue de la manière suivante :

Une prise d'essai de 500 mgr de tellure purifié est mise en contact avec environ 40 ml d'acide chlorhydrique au 1/5 et une quantité suffisante de brome (4 à 5 ml) pour une transformation totale de notre échantillon, après un léger chauffage.

Nous avons obtenu ainsi un précipité blanc d'anhydride tellureux que nous avons séparé par filtration. Dans le filtrat, nous avons recherché les ions sélénieux SeO_3^{--} à l'aide d'une

solution au 1/10ème de chlorhydrate de diaminobenzidine.

Nous n'avons pu obtenir aucune coloration.

L'hydrogène doit être pur et sec. Le plus grand soin doit être apporté à la préparation de ce gaz.

Nous avons constamment utilisé l'hydrogène comprimé fourni par l'industrie. Toutefois il est indispensable d'éliminer de ce gaz les traces d'oxygène qu'il contient.

Pour cela, nous avons fait arriver l'hydrogène dans un compte-bulles contenant de l'acide sulfurique, puis dans un tube pyrex rempli de laine de cuivre maintenu à 500 - 550° , au moyen d'un four électrique. Dans ces conditions, les traces d'oxygène se transforment en eau.

Le courant gazeux traverse ensuite deux tubes contenant l'un du chlorure de calcium anhydre, l'autre de la potasse fondue.

OCEDS D'IDENTIFICATION

L'identification des produits obtenus a été réalisée par les moyens suivants :

- analyse chimique
- spectrographie de rayons X
- mesure de densité.

Analyse chimique

Celle-ci sera exposée en détail lors de l'étude de chacun

des composés préparés, car les conditions opératoires sont légèrement différentes suivant qu'il s'agit de l'oxytellurure ou des tellurures.

Spectrographie de rayons X

Pour chacune des préparations obtenues, nous avons effectué les diagrammes de diffraction de rayons X . Lorsque cela était possible nous avons également fait les diagrammes de cristal tournant, dans le but de déterminer la nature des systèmes cristallins.

La méthode suivie pour l'interprétation des spectres de rayons X a été décrite dans la thèse de Melle Guittard (1). Nous rappelons seulement les caractéristiques des appareils utilisés.

La source de rayons X est un tube démontable Beaudouin. Nous utilisons un faisceau sensiblement monochromatique, de longueur d'onde $1,537 \text{ kX}$, constitué par le rayonnement $K\alpha$ de l'anticathode de cuivre. La raie $K\beta$, dix fois moins intense, est éliminée par un filtre constitué par une feuille de nickel de $1/100$ ème de mm d'épaisseur.

Pour faire un diagramme de poudre, le produit est aggloméré en forme de petit bâtonnet de $2/10$ ème de mm d'épaisseur environ, à l'aide d'une colle cellulosique, et maintenu à l'extrémité d'une tige de verre pyrex. A l'aide d'un support de préparation orientable, le bâtonnet est réglé pour tourner verticale-

ment sur lui-même dans l'axe de la chambre de diffraction. Contre la paroi de la chambre est exactement appliquée une pellicule photographique qui forme un cylindre vertical de 240 mm de périmètre.

La lecture des diagrammes est faite à l'aide d'une règle graduée en $1/5$ ème de mm. On mesure la distance $2l$ séparant les centres de deux raies symétriques : ces valeurs figurent dans les secondes colonnes des tableaux de lecture des spectres reproduits plus loin.

En se reportant à des tables, on déduit de ces valeurs les distances interréticulaires d des familles de plans responsables de la réflexion observée : ces valeurs sont dans la 3 ème colonne des tableaux de lecture. Elles sont données en unités kX .

Connaissant ces distances, on peut, ainsi qu'il est indiqué dans la thèse de Melle Guittard (1), déterminer la nature du système cristallin, lorsque la symétrie est élevée : c'est le cas principalement du système cubique. Bien que cette méthode soit également applicable aux systèmes quadratique, rhomboédrique et hexagonal, les conclusions ainsi établies sont peu sûres et exigent une confirmation à l'aide d'un diagramme de cristal unique.

La réalisation d'un diagramme de cristal tournant se fait suivant une méthode très voisine de celle des diagrammes de pou-

dre. Le cristal est collé à l'extrémité d'une fine tige de pyrex et orienté convenablement de telle façon que l'axe de symétrie principale que l'on étudie coïncide avec l'axe de rotation. Nous verrons plus loin l'identification des spectres ainsi obtenus.

Mesure de densité

La détermination de la densité se fait en rapportant le poids d'un certain volume du corps à étudier à celui d'un liquide de référence occupant le même volume. On utilise le pycnomètre de Damiens, constitué d'un petit réservoir sphérique, en verre mince, destiné à contenir le produit, surmonté d'un tube gradué en 1/100 ème de ml , fermé par un bouchon rodé.

Il est évidemment nécessaire, pour connaître le volume du liquide (CCl_4), déplacé par le solide, de ramener au même volume final les mesures (visées et pesées) faites avec le liquide seul, puis avec le liquide contenant le solide ; ce volume est fixé par un repère sur la colonne graduée du pycnomètre, qui correspond aux mesures de visées et de pesées pour CCl_4 seul.

On détermine tout d'abord, le poids du corps dans le pycnomètre préalablement taré. On dégaze sous vide, en présence de tétrachlorure de carbone, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de bulles. On ajoute une quantité convenable de liquide, et on laisse séjourner le pycnomètre, pendant une heure, dans la glace fondante ; on détermine alors la hauteur du liquide à l'aide d'un cathétomètre à 1/20 ème mm. On repère le niveau du ménisque, par rapport

aux graduations situées de part et d'autre. On fait généralement trois lectures. Par une dernière pesée, on connaît le poids : corps + tétrachlorure. Il est préférable d'amener le niveau du liquide au voisinage de la hauteur du repère.

Les mesures se résument ainsi :

- poids du corps P
- poids de CCl_4 , au niveau
de référence h' P'
- poids " CCl_4 + corps " P''
au niveau h
- poids " CCl_4 + corps " ramené P''' = P'' + c
au niveau h'

c étant la correction en grammes, correspondant à

$$- \frac{h - h'}{100} d ,$$

et dans laquelle h et h' sont les niveaux exprimés par les chiffres de la graduation du pycnomètre en 1/100 ème de ml, et d , la densité de CCl_4 ; c possède un signe négatif ou positif suivant que h est situé au-dessus ou au-dessous de h' , c'est-à-dire plus fort ou plus petit que h' .

On déduit le poids de tétrachlorure déplacé par le solide :

$$P + P' - P'''$$

et le volume équivalent :

$$V = \frac{P + P' - P'''}{d}$$

Cette relation permet de calculer la densité D :

$$D = \frac{P}{V} = \frac{P \times d}{P + P' - P''}$$

L'erreur relative dans cette détermination est voisine de 1/1000 .

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous décrirons plus loin les méthodes de préparation propres aux différents composés que nous avons obtenus. Nous ne traiterons ici que du chauffage à très haute température, auquel nous avons recouru pour étudier certaines propriétés de l'oxytellurure.

Chauffage à température élevée

Pour les expériences effectuées à température supérieure à 1100° , nous avons utilisé le four à vide du laboratoire des Hautes Températures de la Faculté de Pharmacie. Ce four, construit par Mr. PICON, a été décrit par Mr. FLAHAUT (6).

L'élément chauffant est un tube de graphite à paroi mince, traversé par un courant d'intensité élevée. Le four est constitué par une double enveloppe de cuivre parcourue par un rapide courant d'eau. Il n'existe aucun calorifuge entre le tube de chauffe et les parois. En effet, tous les calorifuges abandonnent des gaz et des vapeurs lorsqu'on les chauffe, ce qui contrarie évidemment la réalisation d'un bon vide à température élevée.

Le vide est assuré dans l'appareil à l'aide d'une pompe

à palettes à double effet, suivie d'une pompe à vapeur de mercure. Ce groupe permet d'atteindre 1/2500 mm de mercure à des températures de l'ordre de 2000°.

Le tube de chauffe en graphite possède une faible résistance électrique et la différence de potentiel entre ses extrémités est assez petite : elle est généralement inférieure à 25 ou 30 volts. Le courant désiré est fourni par un régulateur à induction sur le secondaire duquel est monté un transformateur sous-volteur de rapport 1/10 . Cet ensemble possède une grande souplesse de réglage et permet d'obtenir la température voulue, à 5° près.

La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament, par visée sur la nacelle chauffée.

CHAPITRE II

OXYTELLURURE DE CERIUM



+ + + + + + + + +

Nous avons tout d'abord essayé de préparer les tellurures de cérium comme les sulfures ou les sélénures, facilement obtenus par action de l'hydrogène sélénié ou de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde de cérium à température élevée. Comme la préparation de l'hydrogène telluré pur présente certaines difficultés nous avons préféré le remplacer par des vapeurs de tellure entraînées par un courant d'hydrogène pur et sec. Dans ces conditions, nous avons constaté que l'oxyde de cérium n'est pas transformé en tellurure mais en oxytellurure $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$.

Ce composé, qui n'a jamais été signalé, possède une formule de même type que celle des oxysulfures (1 , 7) et oxy-sélénures des terres rares.

PREPARATION DE L'OXYTELLURURE DE CERIUM

En dehors de l'appareillage destiné à la purification de l'hydrogène, nous avons utilisé un tube de porcelaine de 75cm

longueur et 30 mm de diamètre intérieur passant dans deux fours contigus à résistance de nichrome, portés respectivement à 650 - 700° et à 1000° . La température, mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique chromel-alumel, est maintenue constante par un régulateur Rip (Chauvin-Arnoux).

Dans la partie du tube de porcelaine chauffée à 650 - 700° est introduite une nacelle de porcelaine contenant du tellure. Ce dernier se vaporise progressivement. Les vapeurs sont entraînées par un courant d'hydrogène sec et pur dans la seconde partie du tube, où elles passent sur une nacelle d'alumine contenant un mélange d'oxyde de cérium et de cinq fois environ son poids de tellure.

Dès le début du chauffage, la majeure partie de l'oxyde est transformée en oxytellurure au contact du tellure, qui lui est mélangé.

A cette température, cependant, le tellure se vaporise assez rapidement, et la nacelle ne contient bientôt plus qu'un mélange d'oxytellurure et un peu d'oxyde non transformé.

Pendant la suite du chauffage, ce sont les vapeurs du tellure provenant de la première nacelle qui assurent l'achèvement de la réaction.

Une fois la température de 1000° atteinte, on prolonge le chauffage pendant cinq heures, puis on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène.

Après refroidissement, on retire de la nacelle d'alumine un produit marron-violacé, homogène, d'aspect amorphe au microscope. Tout le tellure libre est volatilisé et condensé dans la partie terminale froide du tube de porcelaine.

Remarque : Avant le chauffage, il est indispensable de faire le vide dans l'appareil, et de le purger avec de l'hydrogène sec pendant au moins 24 heures.

METHODE D'IDENTIFICATION - ANALYSE CHIMIQUE

Nous avons toujours procédé par gravimétrie.

Dosage du métal seul

Par calcination à l'air, en creuset de porcelaine, le tellure est rapidement éliminé à l'état de TeO_2 , et le résidu est constitué par l'oxyde de cérium pur, CeO_2 . On procède d'abord à un chauffage modéré, et on calcine ensuite fortement au four à moufle. On a obtenu entre autres, les résultats suivants:

<u>Trouvé</u>	<u>Théorie</u>
63,42 % - 62,91 %	63,71 %

Dosage simultané du cérium et du tellure

L'oxytellurure de cérium est détruit par le brome en

milieu chlorhydrique dilué, à froid. Une partie du cérium précipite sous forme de CeO_2 et est séparé par filtration. Dans la solution se trouvent le reste du cérium et le tellure à l'état d'acide tellureux.

L'hydrazine réduit l'acide tellureux en tellure métalloïdique qui est séparé par une nouvelle filtration et pesé.

L'addition d'acide oxalique au filtrat permet de séparer le reste du cérium à l'état d'oxalate de cérium insoluble. L'ensemble du cérium précipité est calciné et pesé à l'état de CeO_2 .

Mode opératoire :

Dans une fiole Erlenmeyer, on a une prise d'essai de 500 mgr environ. (car la proportion de tellure dans le produit obtenu est faible). On ajoute 40 ml d'eau distillée pour la recouvrir puis 4 à 5 ml de brôme. Après agitation et addition de 2 ml d'acide chlorhydrique pur, une nouvelle quantité de brôme versé goutte à goutte permet la destruction complète de l'oxytellurure. On abandonne quelques instants, puis on porte au bain-marie pour chasser l'excès de brôme.

Un résidu de CeO_2 est séparé par filtration et mis de côté.

Le reste du cérium est soluble dans la partie liquide, ainsi que le tellure, sous forme d'acide tellureux.

Dans le filtrat, on précipite alors le tellure sous for-

me métalloïdique par une solution à 15% de chlorhydrate d'hydrazine, saturée à froid d'anhydride sulfureux par barbottage (ce dernier renforce l'action de l'hydrazine).

La réduction est rapide et totale, en une seule reprise au bain-marie bouillant. Un filtre en verre frité G4 retient le tellure élémentaire et permet son lavage à l'alcool.

Après un séjour de 45 minutes à l'étuve on laisse refroidir et on pèse (technique selon Charlot) .

Dans la solution, il reste encore le cérium dissout. Il est insolubilisé par l'acide oxalique à N/5. A cet effet on chasse au préalable l'anhydride sulfureux par ébullition. Le pH est ramené à 6. L'acide oxalique N/5 ajouté, au voisinage de l'ébullition précipite le cérium. On laisse reposer pendant 24 heures puis on filtre.

On réunit l'oxalate de cérium à CeO_2 déjà obtenu, on calcine et on pèse à l'état de CeO_2 .

Les résultats suivants ont été obtenus :

	<u>Théorie</u>	<u>Trouvé</u>
<u>Te</u>	29,01 %	28,30 - 28,50 %
<u>Ce</u>	63,71 %	62,50 - 62,97 %

PROPRIETES PHYSIQUES

Ce produit, de couleur marron-violacée possède un spec-

tre de rayons X caractéristiques (tab. 1), distinct de celui des oxysulfures et oxysélénieux des lanthanides.

La mesure de la densité, effectuée selon la méthode de Damiens déjà décrite, a donné le résultat suivant :

$$d_4^0 = 6,74$$

PROPRIETES CHIMIQUES

L'oxytellurure de cérium présente une inertie chimique assez remarquable.

Action des acides

Il est insoluble dans les acides minéraux concentrés, même à chaud. L'eau régale ne l'attaque lentement qu'à l'ébullition.

Cette résistance aux acides le différencie nettement du tellurure de cérium, et le rapproche de l'oxysulfure et de l'oxysélénieux de cérium, qui sont tous deux moins attaqués que le sulfure et le sélénieux.

Action des hydroxydes alcalins

Les solutions de potasse et de soude sont pratiquement sans action, à l'ébullition. Par contre, la potasse fondue attaque rapidement l'oxytellurure. La masse prend une coloration violette, due à la formation de tellurure de potassium. En la reprenant par l'eau ce dernier sel passe en solution et l'on observe que le cérium est à l'état d'oxyde CeO_2 insoluble.

La solution de tellurure en présence de l'oxygène de l'air est ensuite rapidement oxydée avec précipitation de tellure.

Action des halogènes

Nous commencerons par étudier l'action du chlore et du brome en l'absence d'eau.

-Action du chlore sec

L'oxytellurure est placé dans une nacelle, à l'intérieur d'un tube en pyrex parcouru par un lent courant de chlore pur. Chauffé progressivement, il s'enflamme vers 150°, avec émission de vapeurs blanches denses, qui vont se condenser sur la paroi froide du tube de pyrex.

Pour réaliser une transformation totale, nous laissons la température s'élever jusqu'à 250°, puis nous refroidissons l'appareil.

Le contenu de la nacelle et le distillat sont analysés séparément.

Dans la nacelle, le produit résultant présente un aspect hétérogène, de couleur violet-jaune. Il ne contient plus de tellure. Il est totalement soluble dans l'acide nitrique dilué au 1/10 ème, et dans cette solution, on caractérise les ions Cl^- et Ce^{+++} .

Il n'est pas complètement soluble dans l'eau, et cette propriété, jointe à la coloration violacée, permet de conclure

à la présence d'oxychlorure de cérium, probablement mêlé à une faible proportion de chlorure de cérium.

Le distillat blanc est très soluble dans l'éther. Par addition d'eau il s'hydrolyse. Il apparaît instantanément un abondant précipité blanc gélatineux, soluble dans la potasse diluée, et constitué de TeO_2 . Simultanément l'eau prend une réaction acide, par dissolution d'acide chlorhydrique. Tous ces caractères confirment que le distillat blanc est constitué par le tétrachlorure de tellure TeCl_4 .

En résumé, l'oxytellurure de cérium s'enflamme dans le chlore pur vers 150° , en laissant un résidu constitué principalement d'oxychlorure de cérium, tandis que le tellure se sépare à l'état de tétrachlorure de tellure TeCl_4 volatil :



- Action du brome sec

L'action des vapeurs de brome est tout-à-fait comparable à celle du chlore. Elle conduit à un mélange d'oxybromure et de bromure de cérium, et à un dégagement de vapeurs de Br_4Te jaune.

Nous opérons comme précédemment, mais le courant de brome est obtenu par barbotage d'argon dans du brome liquide à la température du laboratoire.

La réaction est moins vive : on n'observe pas d'inflammation puisque l'halogène est ici très dilué.

On note l'apparition d'un léger dépôt jaune condensé sur les parois froides du tube, dès la température de 200° . On poursuit le chauffage jusqu'à 550° , de façon à assurer une transformation totale.

Le résidu contenu dans la nacelle est gris-jaunâtre, hétérogène. Il est partiellement soluble dans l'eau froide. En réalisant une suite d'épuisements, nous avons constaté que la solubilité est nettement plus importante dans le premier essai que dans les suivants. On caractérise en solution les ions Br^- et Ce^{+++} , et les observations de solubilité permettent de conclure à la présence d'un mélange de CeBr_3 et CeOBr .

Le distillat jaune, constitué par de fins cristaux aciculaires, est intégralement soluble dans l'éther, et facilement hydrolysable en HBr et TeO_2 . Il est donc constitué par du tétrabromure de tellure TeBr_4 .

En résumé, l'action des vapeurs de brome est comparable à celle du chlore. Il se forme du tétrabromure de tellure volatil et un mélange de bromure et oxybromure de cérium.

Nous avons d'autre part étudié l'action du brome en présence d'eau. A la température ordinaire, l'attaque est rapide. Le cérium passe en partie à l'état d'oxyde CeO_2 qui précipite et en partie en solution. L'importance du précipité dépend de l'acidité du milieu. Elle décroît fortement par addition d'acide chlorhydrique, comme le prouvent les deux essais suivants :

- 0,3129 g d'oxytellurure est traité par 0,3 ml de brome en présence de 30 ml d'eau distillée. Après un contact de quatre heures, le brome en excès est chassé au bain-marie bouillant. Il reste un résidu insoluble de 0,0923 g, soit 29,5 % du produit initial. Par différence, on déduit que 70,5 % de l'oxytellurure a été attaqué par le brome en présence d'eau.

Le cérium ainsi précipité correspond à 37,66 % du cérium total. Le spectre de rayons X de ce résidu montre qu'il est constitué de CeO_2 .

- Cette action du brome en présence d'eau est facilitée par la présence d'un acide. Nous l'avons montré dans un second essai (0,3005 g d'oxytellurure, 29 ml d'eau distillée, 1 ml d'acide chlorhydrique, 0,3 ml de brome) qui ne diffère du précédent que par la présence de l'acide. Le résidu de CeO_2 ne pèse ici que 0,0073 g, soit 2,4 % du produit initial. Dans ce second essai 97,57 % de l'oxytellurure a été attaqué par le brome en présence d'eau et en milieu chlorhydrique.

Le cérium ainsi précipité correspond à 3,08 % du cérium total.

Les valeurs numériques correspondants aux deux essais précédents sont réunies ci-dessous :

	<u>Essai 1</u>	:	<u>Essai 2</u>
Oxytellurure	0,3129 g	:	0,3005 g
Brome	0,3 ml	:	0,3 ml
Acide chlorhydrique	0	:	1 ml
Eau	30 ml	:	30 ml
Poids du résidu de CeO_2	0,0923 g	:	0,0073 g
% du Ce précipité par rapport au Ce total	37,66 %	:	3,08 %

Oxydation de l'oxytellurure

L'oxytellurure de cérium pur, de couleur marron-violacée abandonné à l'air, devient progressivement noir en quelques semaines. Sur le spectre de rayons X, on observe la présence :

- d'oxytellurure non transformé, de mêmes paramètres que le produit initial.
- d'oxyde CeO_2 , dont les raies floues, traduisent une cristallisation défectueuse.
- de quelques raies supplémentaires qui n'ont pu être identifiées.

L'oxysulfure de cérium, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, manifeste, comme ce composé, une lente oxydation à l'air, accompagnée d'un changement de couleur. Mais dans ce cas, il se produit une solution solide d'atomes d'oxygène dans le réseau de l'oxysulfure, montrée, entre autres, par une variation progressive des paramètres cristallins. Ceci ne s'observe pas avec l'oxytellurure.

Dans le but de préciser cette réaction, nous avons successivement étudié l'oxydation par l'air à température élevée, et l'oxydation par l'eau bouillante, en absence d'oxygène libre.

- Oxydation par l'air à chaud

Nous l'avons suivie à l'aide de la thermobalance de Chévenard (figure 1).

Vers 170° se manifeste une brutale augmentation de poids suivie d'un palier sensiblement horizontal jusqu'à 800° . On

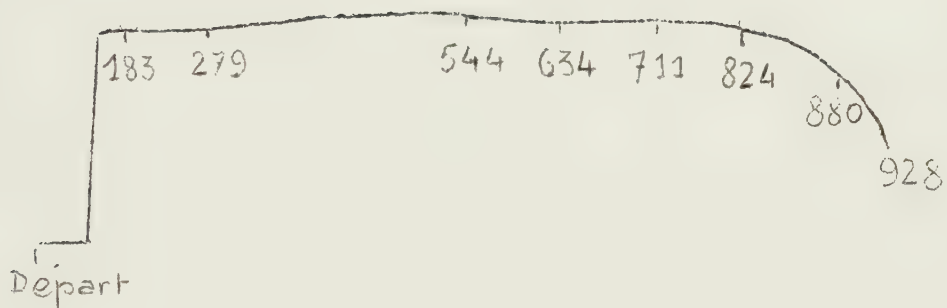


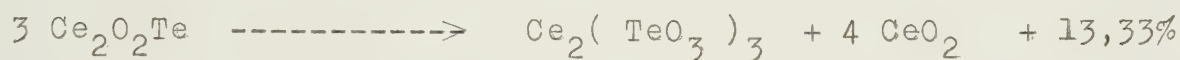
figure I. Oxydation de l'oxytellurure de cérium $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$
par l'air, à chaud.

Courbe obtenue à l'aide de la thermobalance
de Chevenard.

observe ensuite une diminution progressive du poids, par vaporisation d'oxyde TeO_2 .

L'augmentation maximum de poids observée dans cet essai est de 10,2% . On ne peut tirer de ce chiffre aucun renseignement précis sur la nature des produits formés. En effet, la formation des composés suivants devait être accompagnée des variations de poids ci-dessous :

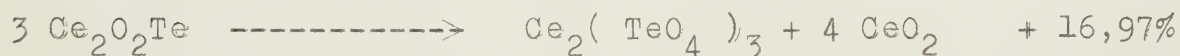
Tellurite céreux et oxyde cérique :



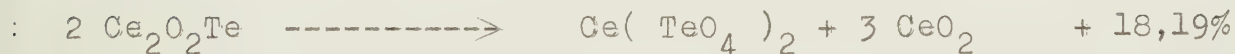
Anhydride tellureux et oxyde cérique :



Tellurate céreux et oxyde cérique :



Tellurate cérique et oxyde cérique :



L'analyse du produit formé dans cette oxydation a été conduite de la façon suivante. Après pulvérisation, on le traite par la lessive de potasse à l'ébullition. Il reste un résidu que l'on sépare de la solution.

Dans la solution, on caractérise l'anion tellurique TeO_4^{--} :

- par addition d'acétate de plomb, il apparait un précipité blanc de tellurate de plomb très peu soluble.
- par addition d'une solution de chlorure de baryum, il se forme un précipité blanc de tellurate de baryum.

- l'action réductrice de la solution de chlorhydrate d'hydrazine, saturée d'anhydride sulfureux, ne se manifeste par la précipitation de tellure qu'après un temps assez long. Huit minutes se sont écoulées. Au contraire, avec un tellurite, l'action de ce même réducteur est très rapide, le précipité de tellure apparaissant dès la première minute.

Dans le résidu, il n'y a plus de tellure, et tout le cérium est engagé à l'état d'oxyde de cérium CeO_2 , caractérisé par son spectre de rayons X.

La réaction d'oxydation à chaud doit donc s'écrire :



Le fait que la variation de poids observée ne s'accorde pas avec la variation théorique déduite de cette relation, peut s'expliquer en admettant que la réaction d'oxydation reste localisée, à basse température, à la périphérie des grains d'oxytellurure. La forme du creuset, l'épaisseur du produit en observation, la vitesse de chauffe, influent évidemment sur le processus des transformations. Lorsque l'oxydation est complète, à haute température, il y a déjà dissociation du tellurate et vaporisation de TeO_2 .

Cette hypothèse est en accord avec le léger maximum visible vers le milieu du palier, à 550° , et qui montre la superposition de deux réactions, l'une se faisant avec gain de poids, et l'autre avec perte.

- Oxydation par l'eau bouillante

Il est indispensable d'utiliser de l'eau soigneusement débarrassée de l'oxygène. L'appareil que nous utilisons dans ce but comprend un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, lequel est suivi d'un barboteur. Un tube adducteur pénètre jusqu'à quelques millimètres du fond du ballon.

On commence par introduire 50 ml d'eau bouillie dans le ballon. On chasse l'air de l'appareil en y faisant passer, par le tube latéral, un courant d'azote purifié par une colonne de cuivre à 550°. Puis, en soulevant le réfrigérant on introduit rapidement dans le ballon la prise d'essai, exactement pesée par différence, d'oxytellurure de cérium, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$.

On introduit dans le barboteur quelques millilitres d'une solution de potasse. On attend quelques heures pour que le courant d'azote ait chassé la petite quantité d'air qui aurait pu pénétrer dans l'appareil lors de l'introduction des réactifs. On porte l'eau à douce ébullition. Le courant d'azote, qui arrive dans l'eau, entraîne les gaz qui pourraient éventuellement se dégager, et les fait passer successivement dans le réfrigérant et l'absorbeur à potasse.

Une prise d'essai de 0,1862 g d'oxytellurure $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$, marron-violacé, traitée pendant 6 h 50 mn, donne un produit noir pesant 0,2024 g. L'augmentation de poids est donc de 8,70 %. On ne peut caractériser de composés du tellure dans la

solution de potasse du barboteur, et dans l'eau du ballon.

Le produit noir est constitué d'un mélange d'oxytellurure, de tellurite de cérium et d'oxyde CeO_2 . Après traitement par une solution de soude à l'ébullition on caractérise en effet l'anion tellureux par les réactions suivantes :

- la solution chlorhydrique d'hydrazine saturée par l'anhydride sulfureux donne un précipité presque immédiat de tellure.
- on n'obtient pas de précipité avec le nitrate de plomb en milieu nitrique, ce qui exclut la présence d'ions tellurates.

D'autre part, le spectre de rayons X du produit noir montre la présence d'oxyde CeO_2 et d'oxytellurure non transformé.

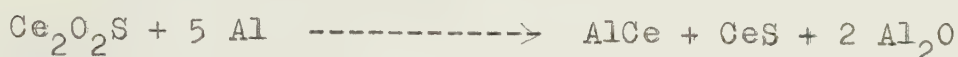
Quelques faibles raies supplémentaires ne peuvent être identifiées. Signalons que les spectres des tellurites et tellurates de cérium ne sont pas encore décrits.

Action des réducteurs

Les circonstances de sa préparation prouvent que l'oxytellurure de cérium n'est pas attaqué par l'hydrogène jusqu'à 1000° , température maximum de nos essais.

Nous avons plus spécialement étudié l'action de l'aluminium à température élevée, car J. FLAHAUT et Mlle GUITTARD (1) ont montré que l'oxysulfure de cérium Ce O S est attaqué par cet

élément dès 1275° dans le vide, suivant l'équation :



En présence d'un excès d'aluminium le sous-oxyde d'aluminium formé est volatil, et peut être éliminé. Cette réaction est remarquable par le fait que l'aluminium n'agit que sur l'oxygène, et laisse le soufre intégralement combiné au cérium.

Avec l'oxytellurure, nous avons essayé de préparer le tellurure CeTe par analogie avec l'équation ci-dessus.

Un mélange d'oxytellurure renfermant 33,86 % en poids d'aluminium, soit un excès de 8,7 % par rapport à l'équation hypothétique ne conduit qu'à une transformation très partielle de l'oxytellurure en 2 heures à 1275° . En 2 heures à 1350° , en nacelle de graphite, le produit obtenu est hétérogène, superficiellement rouge-vif. On ne relève sur le diagramme de rayons X en dehors des spectres de $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$, très intense, et de AlCe, nettement plus faible, que deux faibles raies que nous n'avons pu attribuer à aucun corps connu.

L'oxytellurure de cérium est donc partiellement attaqué par l'aluminium à haute température. La preuve en est donnée par la présence de l'alliage AlCe à côté d'oxytellurure non transformé. Il n'a pas été possible de caractériser de tellurure de cérium, car ainsi que nous le montrerons plus tard, ces composés sont facilement dissociés dans le vide à haute température.

Résumé :

Un oxytellurure de cérium, de composition Ce_2O_2Te , est obtenu par action de vapeurs de tellure sur l'oxyde CeO_2 vers 1000° . Ses principales propriétés physiques et chimiques sont décrites. Il est, en particulier, très résistant à l'action des acides et des bases, et n'est attaqué que par l'eau régale à l'ébullition, et par la potasse fondue.

Il s'altère par contre lentement à l'air à la température ordinaire et est sensible à l'action des oxydants.

C H A P I T R E I I I

T E L L U R U R E S D E C E R I U M

. + + + + + + + + +

MONTIGNIE a publié, en 1947, le premier mémoire consacré aux tellurures de cérium que nous ayons trouvé dans la littérature chimique (4).

Pour préparer le tellurure de cérium, MONTIGNIE a utilisé les deux méthodes suivantes :

- a) réduction au rouge par un courant d'hydrogène de tellurates céreux ou cérique . Il se forme un produit noir de formule non définie, dont la composition varie de $\text{Ce}_{3,23}\text{Te}$ à $\text{Ce}_{2,97}\text{Te}$.
- b) union directe des éléments : Au rouge naissant, le mélange de poudres de cérium et de tellure s'enflamme avec vive incandescence. Avec un mélange équiatomique, on obtient une masse grisâtre fondue. Avec un excès de tellure, on observe une volatilisation de celui-ci. Avec un excès de cérium, il se forme une solution solide de cérium dans le tellurure. On aurait donc uniquement le composé gris CeTe .

Ce corps est stable à l'air, insoluble dans les solvants

usuels.

Les acides concentrés le décomposent avec libération d'hydrogène telluré, sauf l'acide nitrique qui le détruit vivement avec formation d'acide tellurique et dégagement de vapeurs ruilantes.

La solution aqueuse de potasse à 30 % donne, à chaud, du tellure de potassium. L'ammoniaque est sans action.

Les oxydants (permanganate en milieu sulfurique, eau oxygénée) le transforment progressivement.

L'eau bouillante ne l'attaque que lentement, mais la vapeur d'eau à température élevée le détruit avec incandescence.

JANDELLI (5) a préparé, en 1955, une série de composés binaires, de formule générale MeX où :

Me = La, Ce, Pr, et Nd

X = S, Se et Te

Il les obtenait par combinaison directe des éléments, utilisés en proportions voulues. Le chauffage était fait en tube de silice, scellé sous vide, pendant 2 à 3 jours, d'abord à 400 - 500°, puis à 1000°. La réaction est irrégulière, et donne des produits hétérogènes.

Seule une étude cristallographique de ces composés est publiée. Ils sont cubiques, du type NaCl, et le paramètre de CeTe est :

$$a = 6,346 \pm 0,003 \text{ kX}$$

PREPARATION DES TELLURURES DE CERIUM

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'oxyde de cérium CeO_2 n'est transformé par les vapeurs de tellure que jusqu'à stade de l'oxytellurure $\text{Te}_2\text{O}_2\text{Ce}$. Même à 1000° , on n'observe aucune trace de tellurure.

Etant donnée la stabilité importante de l'oxytellurure, il est nécessaire, pour préparer un tellurure, d'utiliser une matière première exempte d'oxygène. Nous avons choisi le chlorure de cérium anhydre. La préparation de ce composé a été décrite en détail dans le chapitre II.

L'appareil utilisé pour préparer les tellurures est le même que celui décrit pour l'oxytellurure.

Le chlorure de cérium anhydre ~~anhydre~~ rapidement pesé, est placé dans une nacelle d'alumine, où il est mélangé avec 8 à 10 fois son poids de tellure. Nous avons, dans les premiers essais utilisé une nacelle de graphite ; nous avons dû l'abandonner car le graphite se révélait poreux pour le tellure fondu, et cet élément ne restait pas en contact suffisant avec le chlorure de cérium. Cependant, les essais suivants effectués dans une nacelle d'alumine frittée se révélèrent décevants. C'est alors que nous avons pensé à une action possible du carbone, qui intervient probablement par la formation intermédiaire de tellurure de carbone, très réactif à température élevée. Nous avons donc placé la nacelle d'alumine dans une très longue nacelle de porcelaine, remplie de débris de graphite, mêlés à une dizaine de grammes

de tellure. La formation des tellurures s'est montrée alors beaucoup plus régulière. Ce rôle du graphite est bien connu dans la formation des sulfures et des sélénures, lorsqu'on attaque les oxydes ou les chlorures par l'hydrogène sulfuré ou l'hydrogène sélénié.

La nacelle contenant le mélange de chlorure de cérium et de tellure est chauffée à 800° . A cette température, le tellure se vaporise rapidement, et il est nécessaire d'en employer un très large excès. Le mélange de graphite et de tellure, qui se trouve en avant de cette nacelle, est à une température inférieure, voisine de 600° , de façon à réaliser un passage lent et régulier de vapeurs de tellure entraînées par le courant d'hydrogène. La durée du chauffage est de huit heures ; la transformation est incomplète si on chauffe moins longtemps.

Comme dans le cas de l'oxytellure, l'appareil est soigneusement purgé par passage d'hydrogène pur et sec pendant au moins douze heures.

Cette méthode présente l'inconvénient d'exiger l'emploi d'un très large excès de tellure, dans le but d'assurer une décomposition totale du chlorure. La nacelle étant de dimensions limitées, il nous a été impossible d'utiliser une quantité de chlorure de cérium supérieure à 0,80 g. Chaque préparation ne conduit donc qu'à une quantité de tellure très insuffisante pour une étude complète. De plus, ainsi que nous le verrons, nous n'avons obtenu que des mélanges.

Les quantités relatives des matières premières, la température de réaction, le débit et la durée de passage de l'hydrogène, sont autant de facteurs sur lesquels nous avons essayé d'agir pour orienter la réaction vers la production d'une phase pure, sans avoir pu obtenir des résultats intéressants.

De plus, l'entraînement des vapeurs de tellure par l'hydrogène est plus ou moins régulièrement réalisé, et n'est pas commodément reproductible. Les différents tellurures de cérium possédant des conditions de formation et des propriétés très voisines, les petits changements intervenant à notre insu dans les conditions de la préparation modifiaient le déroulement de la réaction et ne permettaient pas de prévoir la nature du tellurure obtenu. C'est ainsi que sur une vingtaine de préparations, le tellurure CeTe_2 , noir-violacé, a été obtenu deux fois comme phase principale. Il se formait le plus souvent le tellurure doré que nous désignerons par B.

EXAMEN AUX RAYONS X

L'utilisation systématique de la spectographie des rayons X nous a permis d'obtenir l'essentiel des résultats que nous présentons. Les spectres nous ont tout d'abord montré que nous avions affaire à des mélanges, et nous ont ensuite permis d'identifier les différentes phases et d'évaluer approximativement leur importance. Les analyses chimiques et les densités ont précisé les indications ainsi obtenues.

La comparaison des spectres de poudre de toutes nos pré-

parations nous a révélé la présence de quatre phases cristallines distinctes :

- une phase A . Son spectre nous a paru présenter certaines analogies avec ceux du polysulfure CeS_2 et du polyséléniure CeSe_2 ; il était donc probable que cette phase corresponde à la formule CeTe_2 .
- une phase B . Nous n'avons pu rattacher son spectre à aucun type cristallographique connu.
- une phase C . Son spectre est du type cristallographique PbFCl .
- l'oxytellurure $\text{Te}_2\text{O}_2\text{Ce}$ a été parfois observé dans certaines préparations altérées par la présence de traces d'oxygène ou de vapeurs d'eau.

Dans tous les cas, les produits obtenus étaient constitués d'amas cristallins. Nous les avons triés à la loupe binoculaire, et en avons extrait des lamelles régulièrement développées et susceptibles de se comporter comme des monocristaux aux rayons X. Chaque fois que cela était possible, les spectres de poudre ont été interprétés à l'aide des spectres de cristal tournant.

Nous avons pu isoler deux types de cristaux :

- les uns, noir-violacés, correspondent à la phase A. Ils se présentent sous forme de lamelles brillantes, facilement clivables, possédant parfois un développement très régulier de facettes latérales. Ce sont alors des



lames typiquement carrées. Elles présentent souvent des troncatures sur les sommets, et certains cristaux ont même l'aspect d'octogones réguliers.

-les autres ont un aspect métallique, doré et brillant. Ils correspondent à la phase B. Ils sont encore plus facilement clivables que les précédents et se présentent toujours sous la forme de petites écailles friables. Nous n'avons pas observé de formes géométriques régulières comme avec les précédents.

-Nous n'avons pu isoler des cristaux de la phase C.

Système cristallin de la phase A (CeTe_2)

Nous avons effectué deux séries de diagramme de cristal tournant, autour de deux axes principaux de symétrie contenus dans le plan de la lamelle cristalline.

Dans ce but, on colle une lamelle sur une fine tige de pyrex, et on la place sur le support de la chambre de cristal tournant de telle sorte qu'elle soit dans un plan vertical. On fait alors une série de diagrammes en faisant osciller le cristal de 15° autour de l'axe de rotation vertical de la chambre. Lorsque la position du cristal n'est pas trop éloignée (20° par exemple) de celle correspondant à la coïncidence de l'axe de symétrie avec l'axe de rotation, les taches d'une même strate sont disposées suivant une ligne à courbure plus ou moins marquée. Du sens et de la grandeur de cette courbure, on déduit l'orientation définitive à donner au cristal pour que les



strates forment une série de lignes droites parallèles.

Les deux diagrammes obtenus en faisant tourner le cristal autour des deux axes principaux contenus dans le plan du cristal sont identiques.

La lecture de la strate équatoriale de ces diagrammes est reproduite sur le tableau III. Les indices ont été déterminés à l'aide de l'abaque de Hull construite dans ce but. On en déduit les paramètres des deux axes de symétrie perpendiculaires à l'axe de rotation du cristal :

$$a_2 = 4,49 \text{ kX soit } 4,50 \text{ \AA}$$

$$a_3 = 9,06 \text{ kX soit } 9,08 \text{ \AA}$$

La mesure de l'écartement des strates permet d'autre part de calculer directement le paramètre le long de l'axe de symétrie confondu avec l'axe de rotation du cristal.

On a mesuré :

entre les strates 0 et 1, $l = 10,9 \text{ mm}$

entre les strates 0 et 2, $l = 23,3 \text{ mm}$

A l'aide de la relation :

$$a = n\lambda \sqrt{1 + \frac{R^2}{l^2}}$$

où R = rayon de la chambre (30 mm)

λ = longueur d'onde du rayonnement X (ici

$k\alpha$ du Cu = 1,5374 kX)

n = ordre de la strate considérée (1, 2..)



On déduit les valeurs suivantes de :

$$a_1 : 4,50 \text{ kX et } 4,48 \text{ kX}$$

dont la moyenne 4,49 kX correspond à la valeur obtenue pour a_2 .

On a donc deux paramètres a_1 et a_2 identiques, ce qui est confirmé par l'identité des deux spectres faits par rotation autour des axes a_1 et a_2 .

Le fait que les strates équatoriales puissent être complètement identifiées à l'aide des abaques, et que d'autre part, dans les clichés oscillants, les strates situées de part et d'autre de la strate équatoriale soient identiques, prouve que les axes principaux de symétrie sont orthogonaux. En conséquence, la maille élémentaire présente une base carrée = elle est quadratique.

En conclusion, la phase A, quadratique, possède les paramètres :

$$a = 4,50 \text{ \AA}$$

$$c = 9,08 \text{ \AA}$$

$$\text{avec } \frac{c}{a} = 2,018$$

On remarque que le paramètre c vaut presque exactement deux fois le paramètre a .

Comparaison avec les polysulfures et polysélénures des éléments des terres rares.

Le polysulfure de cérium Ce_2S_4 est cubique, de paramètre $a = 8,12 \text{ \AA}$. Il contient 4 molécules par maille élémentaire (1).

Les polysulfures des éléments cériques : La, Ce, Pr, Nd, Sm, sont du même type cristallographique (8). Les polysulfures de Gd, Dy, et Yttrium, ainsi que tous les polysélénures possèdent des spectres très voisins, mais les distances interréticulaires ne vérifient pas les relations caractéristiques du système cubique. De plus, on observe quelques raies supplémentaires qui ne peuvent recevoir d'indices hkl dans le système cubique.

Guidés par l'analogie des spectres, Mr. J. FLAHAUT et Melle M. GUITTARD (1) ont montré que dans ce dernier cas, le réseau cubique fondamental est déformé, avec une légère dilatation de l'un des axes, et devient quadratique. Le rapport $\frac{c}{a}$ reste très voisin de l'unité. Par exemple, pour Y_2S_4 :

$$\begin{array}{lcl} a = 7,71 \text{ \AA} & & \\ c = 7,89 \text{ \AA} & \frac{c}{a} = & 1,023 \end{array}$$

Le spectre de poudre du tellurure présente certaines analogies avec celui des polysulfures quadratiques, et l'on peut effectivement l'interpréter de la même façon avec une maille cubique légèrement déformée en prisme quadratique, de paramètres :

$$\begin{array}{lcl} a' = 9,00 \text{ \AA} & & \\ c = 9,08 \text{ \AA} & \frac{c}{a} = & 1,009 \end{array}$$

Dans cette nouvelle maille quadratique, les côtés de la base carrée sont deux fois plus grands que dans la vraie maille déterminée plus haut.



Toutes les réflexions hkl du tellurure possèdent évidemment dans cette nouvelle représentation les mêmes indices l, mais les indices h et k sont doubles de ceux calculés dans le tableau II.

Si l'on compare de façon plus attentive les spectres des polysulfures et des polysélénures des métaux des terres rares avec celui du tellurure de cérium, on constate que les premiers possèdent quelques raies supplémentaires d'intensité faible ou très faible pour lesquelles h et k ne sont pas pairs. Ces raies ne permettent pas d'envisager pour ces corps des mailles quadratiques aussi petites que celles du tellurure, et confirment donc la représentation proposée.

Il n'en reste pas moins que la parenté des spectres entraîne pour tous ces corps des structures cristallines voisines. Cette structure est particulièrement simple dans le cas du tellurure qui ne contient que deux molécules par maille.

Système cristallin de la phase B

Nous avons effectué trois séries de diagramme autour des trois axes principaux de la lamelle cristalline.

De la mesure directe de l'écartement des strates, nous avons déduit les paramètres suivants :

$$a = b = 6,19 \text{ kX}$$

$$c = 13,13 \text{ kX}$$



Les diagrammes obtenus en effectuant la rotation du cristal autour des axes a et b sont identiques (tableau IV). Il en résulte que les deux axes de symétrie correspondants sont également identiques, et que le troisième axe c est équivalent par rapport à chacun d'eux : Il est nécessairement situé dans leur plan bissecteur. Il ne nous a pas été possible d'affecter des indices aux tâches des strates équatoriales de ces trois séries de diagrammes.

De plus, dans les clichés oscillants obtenus en faisant osciller le cristal de 15° autour de ces axes de symétrie, les strates situées de part et d'autre de la strate équatoriale ne sont pas identiques, en particulier pour les strates impaires. Le système cristallin est donc triclinique, et il intervient dans sa définition complète les trois angles α , β et γ formés par les trois axes pris deux à deux. Cependant la remarque faite dans l'alinéa précédent nous conduit à penser que l'angle α situé entre l'axe c et b, et l'angle β situé entre l'axe c et l'axe a, sont égaux. Il reste donc à déterminer deux angles :

$$\alpha = \beta$$

1

Mais, même dans l'hypothèse simplificatrice que l'angle γ serait de 90° , la base étant alors un carré, les formules permettant le calcul des distances interréticulaires sont particulièrement compliquées et inutilisables pour étudier les strates équatoriales.



L'évaluation des angles ne peut résulter que de mesures optiques sur un cristal géométriquement bien construit et de dimensions suffisantes. Nous avons déjà dit que tous les cristaux de la phase B n'avaient pas de forme identifiable, et cette détermination s'est révélée impossible.

Le spectre de poudre de la phase B est reproduit sur le tableau V. Nous y avons fait figurer les quelques indices simples que nous avons pu déterminer. On remarquera que ces indices ne permettent pas le calcul direct des paramètres correspondants, car il intervient dans celui-ci la valeur des angles. Cette maille particulièrement complexe est cependant assez voisine d'un prisme quadratique, avec un rapport $\frac{c}{a} \approx 2$: on retrouve une analogie très nette avec la phase A.

Système cristallin de la phase C

Cette phase n'a pas été obtenue cristallisée. Son spectre de poudre, reproduit dans le tableau VI, est du même type cristallographique que PbFCl , quadratique, de groupe de recouvrement D_{4h}^{7-} - $P \frac{4}{n} \text{ mm}$. Les indices des réflexions ont été identifiés à l'aide des abaques de Hull, qui ont, par ailleurs, confirmé le caractère quadratique du réseau.

Les paramètres ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 4,09 \text{ kX ou } 4,10 \text{ \AA} \\ c &= 6,84 \text{ kX ou } 6,85 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \frac{c}{a} = 1,671$$

Cette structure a été également rencontrée dans le tellurure d'uranium UTe_2 . Cependant si l'on calcule la densité sur



la base de 2 molécules CeTe_2 par maille, on obtient la valeur $d = 11,40/\text{ml}$, tout-à-fait incompatible avec les résultats de nos mesures qui sont toujours voisins de 7. Cet écart considérable nous conduit à penser que ce composé ne doit pas être un tellurure de cérium ; il pourrait s'agir d'un autre oxytellurure.

ANALYSE CHIMIQUE

Le dosage du métal seul est réalisé comme pour l'oxytellurure.

Le dosage simultané du cérium et du tellure est conduit de façon légèrement différente. En effet, après l'attaque par le brome en milieu chlorhydrique, une partie du cérium ne précipite plus comme avec l'oxytellurure, à l'état d'oxyde CeO_2 . On a donc, après expulsion du brome au bain-marie, une solution limpide qui contient tout le cérium à l'état de Ce^{+++} , et le tellure sous forme d'acide tellureux.

L'hydrazine saturée d'anhydride sulfureux précipite le tellure sous forme métalloïdique ; on le recueille comme il est indiqué pour l'oxytellurure, sur un filtre en verre fritté G4.

La solution est ensuite traitée à l'ébullition par l'acide oxalique. Après un repos de douze heures, on filtre l'oxalate de cérium, on le lave et le sèche aux rayons infra-rouges. On calcine finalement au four à moufle jusqu'à poids constant.



- Un produit violacé brillant, dont le spectre est essentiellement constitué de tellurure A, a donné à l'analyse :

calcination directe : 36,0 % de cérium

attaque par le brome : 35,9 % de cérium

- Un produit doré bien cristallisé, dont le spectre est principalement constitué de tellurure B, mais contenant également de l'oxytellurure, a donné à l'analyse :

calcination directe : 37,4 % de cérium

attaque par le brome : 37,1 et 36,9 % de cérium

- Les autres analyses ont porté sur des mélanges plus complexes .

Les compositions théoriques des différents tellurures possibles sont :

	: <u>Te</u> %	: <u>Ce</u> %	: <u>O</u> %
<u>CeTe</u> ₂	64,55	35,45	
<u>Ce</u> ₂ <u>Te</u> ₃	57,73	42,27	
<u>CeTe</u>	47,66	52,34	
<u>Ce</u> ₂ <u>O</u> ₂ <u>Te</u>	29,01	63,71	7,27

En conclusion : le tellurure A noir correspond bien à la composition CeTe₂ .

Le tellurure B doré semble posséder une formule analogue. La teneur en cérium est un peu trop élevée, ce qui peut s'expliquer par la présence simultanée d'oxytellu-

rure. Il nous est cependant impossible de conclure, puisque cette unique analyse n'a porté que sur un mélange.

DENSITE

La densité du tellurure CeTe_2 noir-violacé, analysé plus haut est $d_4^0 = 6,94$.

La densité peut être calculée à partir des dimensions de la maille élémentaire données plus haut.

Volume de la maille quadratique : $a^2c = 183,87 \text{ \AA}^3$
soit $183,87 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3$

Pois moléculaire de CeTe_2 $M = 395,35 \text{ g}$

Pois de la molécule réelle $m = \frac{M}{N}$, où N est le nombre d'Avogadro.

$$m = \frac{395,35}{6,023 \cdot 10^{23}} = 656,40 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$\text{densité} = \frac{m \times 2}{V} = \frac{656,40}{183,87} \times 2 = 7,14 \text{ g/ml}$$

Cette valeur est assez voisine de la détermination expérimentale et vérifie l'ensemble de nos conclusions. Rappelons que les valeurs calculées sont toujours supérieures aux valeurs expérimentales.

La mesure de la densité du tellurure B doré donne exactement la même valeur : $d_4^0 = 6,94$. Etant donné que le système cristallin de ce corps n'est pas connu, il nous est impossible d'en déduire des informations supplémentaires.



PROPRIETES CHIMIQUES

Les deux tellurures CeTe_2 et B possèdent des propriétés chimiques très voisines.

Ils sont stables à l'air pendant quelques jours, mais présentent des signes visibles d'altération au bout de deux semaines. Nous les avons toujours conservé dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Ils sont très sensibles à l'action de l'humidité à haute température : ils se transforment alors en oxytellurure rouge.

L'hydrogène sec à haute température (800°) provoque une élimination partielle du tellure. Il en est de même de l'action du vide, à 600° . Nous n'avons pu déterminer les étapes de cette transformation.

L'acide chlorhydrique concentré les attaque lentement. Il se dégage de l'hydrogène telluré qui au contact de l'oxygène de l'air et de celui dissout dans l'eau, donne un précipité de tellure noir.

La lessive de potasse les attaque rapidement à l'ébullition, et donne une solution violette de tellurure de potassium, qui se détruit rapidement à l'air, avec précipitation de tellure.

DISCUSSION SUR LA NATURE DES LIAISONS

1°) L'analyse aux rayons X montre la présence de plusieurs tellurures de cérium. Cependant nous n'avons pu caractériser de façon complète qu'un seul de ceux-ci, le tellurure



CeTe₂, quadratique.

Ce composé a été observé à trois reprises dans nos préparations : ceci est évidemment trop peu pour pouvoir mettre en évidence des variations de paramètres, qui traduiraient l'existence d'un domaine à phase unique de composition variable.

Nous avons déjà indiqué que les composés Ce₂S₄ et Ce₂Se₄ de même formule globale que ce tellurure CeTe₂, doivent être considérés comme des composés ioniques, dans lesquels le cérium conserve la valence III et se trouve donc à l'état d'ions Ce⁺⁺⁺. Il en résulte que le soufre et le sélénium sont en partie engagés à l'état d'ions complexes (S-S)⁻⁻ et (Se-Se)⁻⁻. Ces dérivés sont des polysulfures ou des polyséléniures. La présence de tels groupements fait que la molécule doit en réalité s'écrire Ce₂S₄ (ou Ce₂Se₄), au lieu de CeS₂ (ou CeSe₂). En effet la répartition des charges se fait de la façon suivante, en prenant le cas du sulfure :



On a un seul groupement polysulfure pour deux atomes de cérium. Ce comportement différent des divers atomes de soufre entraîne pour ceux-ci une répartition spatiale différente, et la structure cristalline de ces composés doit être assez complexe. Effectivement tous ces corps possèdent une maille cubique ou quadratique pseudo-cubique relativement grande, contenant 4 molécules Ce₂S₄.



Dans le cas du tellurure, nous avons indiqué que le caractère ionique disparaît, les liaisons entre le tellure et le cérium présentant surtout un caractère métallique. Il en résulte qu'il ne doit pas exister de groupements polytellurures, et que tous les atomes de tellure sont équivalents vis-à-vis du cérium. La molécule doit donc s'écrire CeTe_2 sans multiplier par 2 les indices. Le système cristallin est simultanément plus simple, car tous les atomes de tellure ont la même répartition spatiale. La maille quadratique ne contient que deux molécules CeTe_2 .

On voit ainsi que la connaissance des systèmes cristallins permet d'appuyer certains arguments prévus par des considérations purement théoriques.

2°) Le tellurure que nous désignons par B, a été observé plus souvent que le précédent, mais n'a pu être défini chimiquement et cristallographiquement. Son éclat métallique le rapproche des alliages.

Au contraire la structure cristalline de ce composé est particulièrement complexe, de symétrie très basse, peu compatible avec ce que l'on observe habituellement dans les phases des alliages.

+ + + + + + + + + + + + + +

Les combinaisons formées par le tellure et le cérium n'ont pas fait jusqu'ici l'objet d'une étude systématique. Dans ce travail, qui doit être considéré comme une première exploration de ce domaine, nous avons mis en évidence deux composés, dont l'existence est signalée pour la première fois :

un oxytellurure $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$

un tellurure CeTe_2

Nous avons décrit leurs modes de formation, leurs principales propriétés physiques et chimiques, et leurs spectres de rayons X.

Nous avons d'autre part observé la formation d'autres composés, des tellurures et probablement un oxytellurure, que nous avons caractérisés par leurs spectres de rayons X, sans avoir pu définir leur composition. La présence simultanée de plusieurs phases dans la plupart des produits que nous avons préparés, a fortement compliqué notre étude. Elle explique en particulier l'impossibilité où nous nous sommes trouvé d'attribuer une formule au tellurure doré que nous avons souvent observé, et que nous désignons dans ce travail par B .

Il est ainsi montré que le système tellure-cérium est particulièrement complexe, comme ceux formés par le soufre ou

le sélénium avec le cérium.

Cependant il ne présente aucune analogie avec ceux-ci, et aucune aide n'a pu être tirée de leur connaissance et de leur comparaison, contrairement à ce que l'on observe parfois. Cette absence de caractères communs montre que nous avons eu à faire un travail de recherche purement original.

Les principaux caractères des deux composés nouveaux que nous avons isolés sont les suivants :

L'oxytellurure de cérium Ce_2O_2Te est obtenu lorsque l'on fait agir à température assez élevée (au dessus de 500°) le tellure fondu ou en vapeurs sur l'oxyde CeO_2 . Il se forme également lorsqu'un tellurure est soumis à un gaz inerte entraînant de la vapeur d'eau ou de l'oxygène, à la même température.

C'est une poudre marron-violacée, insolubles dans les acides concentrés, à froid, et les solutions alcalines même à chaud. Il n'est attaqué que par l'eau régale, lentement à l'ébullition, et rapidement par la potasse ou la soude fondues. Il est donc relativement inerte en face des réactifs habituels.

Il est, par contre, assez sensible à l'oxydation. Abandonné à l'air humide, il s'oxyde lentement et devient noir : il se forme progressivement de l'oxyde CeO_2 et un tellurite (ou tellurate) de cérium. Nous avons étudié son oxydation, à l'air à température élevée, à l'aide de la thermo-balance de Chevenard, et en présence de vapeur d'eau exempte d'oxygène libre.

Son spectre de rayons X est différent de ceux de l'oxysulfure et de l'oxysélénium de cérium.

Sa densité est $d_4^0 = 6,74$.

Le tellurure de cérium $CeTe_2$, de couleur noir-violacée, se forme lorsque l'on fait agir du tellure liquide ou en vapeur sur le chlorure de cérium anhydre, en atmosphère d'hydrogène pur, vers $600 - 800^\circ$.

Il cristallise en belles lamelles rectangulaires, brillantes. Il appartient au système quadratique, avec :

$$\begin{array}{l} a = 4,50 \text{ \AA} \\ c = 9,08 \text{ \AA} \end{array} \quad \text{d'où} \quad \frac{c}{a} = 2,018$$

La densité calculée, avec deux molécules par maille, est de $7,14 \text{ g/ml}$. Elle est assez voisine de la valeur expérimentale $d_4^0 = 6,94$.

Ce composé est, contrairement à l'oxytellurure, assez facilement attaqué par les acides et les lessives alcalines. Il abandonne lentement du tellure quand on le chauffe dans le vide ou dans l'hydrogène sec. Il s'altère progressivement à l'air humide.

T A B L E A U I

- - - - -

Diagramme de poudre de l'oxytellurure



+ + + + +

| Intensité des
raies | 2 l en mm | Distance
interreticulaire
d en kX |
|------------------------|-----------|---|
| ----- | ----- | ----- |
| FF | 40,1 | 2,9699 |
| m | 41,1 | 2,8992 |
| m | 55,9 | 2,1486 |
| m | 58,9 | 2,0475 |
| mF | 70,5 | 1,7265 |
| F | 72,5 | 1,6824 |
| f | 83,4 | 1,4807 |
| f | 85,8 | 1,4435 |
| f | 92,4 | 1,3520 |
| f | 97,0 | 1,2961 |
| f | 97,4 | 1,2915 |
| f | 106,5 | 1,1974 |

On emploie le rayonnement K α du Cu et une chambre de 38,2 mm de rayon.

T A B L E A U II

Diagramme de poudre du tellurure CeTe_2

+ + + + + + + + + +

| : <u>Intensité</u> | : <u>2 l en mm</u> | : <u>d en kX</u> | : <u>Indices</u> |
|--------------------|--------------------|------------------|------------------|
| m | 37,2 | 3,189 | 102 |
| F | 39,3 | 3,022 | 003 |
| F | 45,7 | 2,609 | 112 |
| m | 47,5 | 2,513 | 103 |
| m | 53,3 | 2,249 | 200 |
| f | 65,8 | 1,841 | 212 |
| m | 67,1 | 1,808 | 203 |
| m | 72,4 | 1,684 | 105 |
| f | 76,8 | 1,596 | 204 |
| f | 77,5 | 1,582 | 220-115 |
| f | 86,2 | 1,437 | 106 |
| ff | 88,1 | 1,410 | 311 |
| ff | 91,4 | 1,365 | 116 |
| ff | 92,5 | 1,351 | 215 |

T A B L E A U III

Diagramme de cristal tournant de CeTe_2

Strate équatoriale - Rotation autour de l'axe a

+ +

| : | <u>Intensité</u> | : | <u>2 l en mm</u> | : | <u>d en kX</u> | : | <u>Indices</u> | : |
|---|------------------|---|------------------|---|----------------|---|----------------|----------|
| | f | | 29,4 | | 4,020 | | 011 | |
| | m | | 37,3 | | 3,180 | | 012 | |
| | F | | 39,5 | | 3,007 | | 003 | |
| | f | | 47,9 | | 2,493 | | 013 | |
| | mf | | 53,6 | | 2,237 | | 020 | |
| | m | | 67,5 | | 1,798 | | 023 | |
| | f | | 72,7 | | 1,678 | | 015 | |
| | ff | | 81,6 | | 1,510 | | 006 | c = 9,06 |
| | m | | 86,6 | | 1,432 | | 016 | |
| | ff | | 87,3 | | 1,421 | | 032 | |
| | ff | | 93,4 | | 1,340 | | 033 | |
| | ff | | 97,0 | | 1,296 | | 007 | c = 9,07 |
| | m | | 113,9 | | 1,133 | | 008 | c = 9,06 |
| | f | | 115,3 | | 1,122 | | 027-040 | a = 4,49 |
| | m | | 118,3 | | 1,099 | | 018 | |
| | F | | 130,5 | | 1,0195 | | 028 | |

T A B L E A U V

Diagramme de poudre de la phase B

+ + + + + + + + + +

| <u>Intensité</u> | <u>2 l en mm</u> | <u>d en Å</u> |
|------------------|------------------|---------------|
| f | 17,9 | 6,84 |
| ff | 27,2 | 4,341 |
| f | 35,2 | 3,366 |
| F | 36,2 | 3,275 |
| F | 36,7 | 3,231 |
| f | 38,5 | 3,083 |
| F | 40,7 | 2,920 |
| F | 44,7 | 2,665 |
| f | 50,1 | 2,387 |
| F | 54,7 | 2,194 |
| ff | 56,7 | 2,120 |
| ff | 57,2 | 2,102 |
| m | 64,3 | 1,882 |
| m | 65,2 | 1,857 |
| m | 66,6 | 1,821 |
| f | 72,4 | 1,682 |
| m | 79,2 | 1,551 |

T A B L E A U VI

Diagramme de poudre de la phase C

= = = = =

| : <u>Intensité</u> : | <u>2 l en mm</u> | : <u>d en kX</u> : | <u>Indices</u> : | |
|----------------------|------------------|--------------------|------------------|----------|
| m | 16,8 | 7,00 | 001 | |
| mF | 33,6 | 3,524 | 101 | |
| ff | 34,7 | 3,414 | 002 | |
| m | 41,1 | 2,892 | 110 | |
| FF | 45,3 | 2,631 | 102 | |
| mf | 52,4 | 2,285 | 003 | c = 6,85 |
| mf | 54,3 | 2,202 | 112 | |
| m | 58,9 | 2,044 | 200 | a = 4,09 |
| ff | 60,6 | 1,990 | 103 | |
| ff | 61,6 | 1,959 | 201 | |
| mf | 67,8 | 1,790 | 113 | |
| mf | 68,8 | 1,765 | 211-202 | |
| ff | 71,2 | 1,711 | 004 | c = 6,84 |
| mF | 76,0 | 1,611 | 212 | |
| m | 77,7 | 1,579 | 104 | |

Vu, le Doyen

R. FABRE

Vu et permis d'imprimer

P°/ Le Recteur de l'Académie de PARIS

Le Vice-Président du Conseil de l'Université
de Paris

BIBLIOGRAPHIE

+ + + + +

- 1) Melle M. GUITTARD - Contribution à l'étude des Composés sulfurés du cérium et de l'yttrium. Thèse Doctorat Pharmacie
Paris 1957 .
- 2) MAGNELI et ANDERSSON - in " Mémoires présentés à la Section de Chimie Minérale ". XVIème Congrès International de Chimie Pure et Appliquée - Paris 1957 - Edit. SEDES p. 53
- 3) H. HARALDSEN - Die Chalkogenide der Übergangselemente -
XVIème Congrès International de Chimie Pure et Appliquée
Paris 1957 - p. 165 - BIRKhaüser Verlag .
- 4) MONTIGNIE - Bull. Soc. Chim. 1947 - 748 .
- 5) JANDELLI - Gazz. Chim. Ital. 85 - 881 - 1955
- 6) J. FLAHAUT - Contribution à l'étude du sulfure d'Aluminium et des thioaluminates - Thèse Doctorat ès Sciences - Paris 1958
- 7) J. FLAHAUT - Melle M. GUITTARD - Mme M. PATRIE - Bull. Soc. Chimique - 1958.
- 8) L. DOMANGE - J. FLAHAUT - Melle M. GUITTARD - Mme M. PATRIE
Bull. Soc. Chimique - à paraître prochainement.
- 9) A. MORETTE - Notion pour servir d'introduction à l'étude de la valence - Centre de Documentation Universitaire - 1945
- 10) A. MORETTE - Annales de Chimie - Tome 19 - 1944 - p. 130-134

TABLE DES MATIERES

| | Page |
|--|--------|
| INTRODUCTION | 1 |
| Généralités sur les alliages | 3 |
| - propriétés générales | 3 |
| - interprétation structurale des alliages | 5 |
| Extension aux tellurures | 8 |
| Application aux tellurures de cérium | 12 |
|
CHAPITRE I - MATIERES PREMIERES ET MATERIEL - TECHNIQUES DE
PREPARATION ET d'IDENTIFICATION |
14 |
| Matières premières | 14 |
| Techniques d'identification | 18 |
| - analyse chimique | 18 |
| - spectographie de rayons X | 18 |
| - densité | 20 |
| Techniques expérimentales | |
| - Chauffage à température élevée | 22 |
|
CHAPITRE II - OXYTELLURURE DE CERIUM |
24 |
| Préparation | 24 |
| Analyse chimique | 26 |
| Propriétés physiques | 28 |
| Propriétés chimiques | 29 |
|
CHAPITRE III - TELLURURES DE CERIUM |
41 |
| Bibliographie | 41 |
| Préparation | 43 |
| Etude aux rayons X | 45 |
| - Système cristallin de la phase A | 47 |
| - Système cristallin de la phase B | 51 |
| - Système cristallin de la phase C | 53 |
| Analyse chimique | 54 |
| Densité | 56 |
| Propriétés chimiques | 57 |
| Nature des liaisons | 57 |
|
CONCLUSIONS GENERALES |
60 |

